

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49275

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 1/12	L A H	7415-4 J		
C 0 8 K 3/10				
3/24				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-202285	(71)出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22)出願日	平成4年(1992)7月29日	(72)発明者	伊藤 正則 柏市西山1丁目11-6
		(72)発明者	平尾 勝美 明石市東藤江1丁目13-27
		(72)発明者	清瀬 篤信 姫路市網干区新在家940
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 生分解性に優れた酢酸セルロース

(57)【要約】

【構成】 硫酸触媒を用いて製造された酢酸セルロースにおいて、当該酢酸セルロース中に残存する総硫酸量と、当該酢酸セルロース中に含まれているアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の総量の比が特定範囲にある酢酸セルロース。

【効果】 使用時には充分な熱安定性を示し、しかも生分解性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸触媒を用いて製造された酢酸セルロースにおいて、当該酢酸セルロース中に残存する総硫酸量(a)と、当該酢酸セルロース中に含まれているアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の総量(b)の比 (b)／(a) が 0.1～1である酢酸セルロース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、生分解性を有する酢酸セルロースに関する。

【0002】

【従来技術】近年、プラスチック製品は種々の分野で利用されている。たとえば、従来、金属材料のみが使用されていた自動車の部品においても、プラスチックが多量に使用されてきている。ところが、最近、環境汚染に対する社会要請が高くなってきたことから、各種の産業廃棄物の処理が問題となっている。

【0003】日常生活に多量に入り込んでいるプラスチック製品の処理については、大きく別けて2つの方向がある。一つは、プラスチック製品の再利用を行うものであり、もう一つは、生態系において、生分解するものである。特に後者の生分解プラスチックについては、早くより研究され、種々の提案がなされている。

【0004】生分解プラスチックの中でよく知られているところでは、脂肪族系のプラスチックがあるが、これらはフィルム等の成形品にした場合の物理的強度が低い。ため、実使用が難しいものであった。一方、最近、コーンスターチやデンプンなどを、従来のプラスチックの代表とも言えるポリエチレン、ポリプロピレンなどに混入せしめるという提案がなされている。しかし、このプラスチックは、自然界に廃棄した際、確かに従来のプラスチックに比べ、形態の崩壊という効果はあるが、実質的な生分解とはいえないものであった。

【0005】また、ポリヒドロキシブチレート(PHB)が、生分解性を有するポリマーとして、脚光を浴びている。すなわち、PHBは、ある種の微生物が、それを菌体内に蓄積することが確認され、生分解性を有することが判明し、医療材料などに利用することが考えられている。しかし、PHBも対衝撃性に劣る、堅く、脆いという物性上の問題を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】一方、タバコフィルター、各種フィルム成型品に利用されている酢酸セルロースも、その利用範囲が広く、その使用量、分野とも拡大しつつある。しかし、従来の酢酸セルロースの研究の歴史は、分解性との戦いであり、できるだけ安定性に富んだ酢酸セルロースを製造するための研究がほとんどで、その生分解性については、あまり検討されていなかった。

【0007】すなわち、従来、酢酸セルロースは、硝酸

セルロース、あるいはセルロイドのもつ燃えやすいという欠点を補うために開発された樹脂であり、できるだけ安定なものをという要求に対し検討されてきた。

【0008】一般的に酢酸セルロースの製造法は、酢酸を溶媒として、セルロース原料を無水酢酸と反応させるが、この時、触媒として脱水作用を有する強酸を利用する。一般的には硫酸が用いられるが、この硫酸は触媒として作用するだけでなく、硫酸セルロースになるような反応も引き起こす。その結果、反応の方法によっては、この硫酸基が反応終了物にも残存する。過去の研究より、この硫酸基が、酢酸セルロースの熱安定性を悪化させる原因と考えられ、これを除去する試みがなされてきた。しかし、反応条件によってこれを完全に除去することは出来ていない。そこで、硫酸基をフリーにしないため、アルカリ金属、アルカリ土類金属を添加し、安定性を付与しようという試みがなされ、現在に至っている。

【0009】一方、生分解性については、セルロース自身は天然物であるので、分解性を有することは周知の事実であるが、一般にセルロース誘導体は、その置換度が高くなると、分解性を失うことが知られている。酢酸セルロースも、これと同様で、一般に用いられている置換度2.5以上のものは、全く生分解性を有していない。以上の事実から考察して、酢酸セルロースに生分解性をもたせるということは、まず、酢酸セルロースをセルロースに加水分解する過程が必要である。

【0010】先にも記したように、酢酸セルロースの反応方法によっては、硫酸基を残存せしめることができ、それが、水と熱を加えられると、硫酸基がフリーの硫酸となり、加水分解の条件が整うことになる。しかし、生分解性をもたせるために酢酸セルロースの硫酸基を多数残存せしめることは、熱安定性を低下させるため実用上好ましくない。なんとなれば、生分解性を有する酢酸セルロースとしては実使用時には、熱的に安定であり、廃棄された後、分解することが必要であるからである。

【0011】このように、使用時に十分な熱安定性を有し、しかも優れた生分解性を有する酢酸セルロースは未だ得られていないのが現状であり、従って本発明は種々の分野に有用な酢酸セルロースにその物性を低下させることなく生分解性を付与することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来から言われているセルロースの性質に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、酢酸セルロースを得るために用いられる硫酸触媒の、硫酸エステルとして残存するもの、中和され塩として残存するもの等を含めた酢酸セルロース中の残存総硫酸量と、安定剤として添加しているアルカリ金属、アルカリ土類金属の酢酸セルロース中の量との比率を特定範囲とすることによって、酢酸セルロースがその熱安定性を低下することなく生分解性を持つことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち本発明は、硫酸触媒を用いて製造された酢酸セルロースにおいて、当該酢酸セルロース中に残存する総硫酸量(a)と、当該酢酸セルロース中に含まれているアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の総量(b)の比(b)/(a)が0.1~1である酢酸セルロースを提供するものである。

【0014】本発明の酢酸セルロースは、加水分解効果を促進するためには、硫酸を用いた反応で得られる。すなわち、リンター、バルブを問わず、いかなる形態でもよいセルロース原料を、一般に知られている条件下、酢酸-無水酢酸-硫酸の系で反応せしめ、3酢酸セルロースを得る。2酢酸セルロースを得るためには更に熟成反応を行う。反応終了後には、ドープ状態となっている。安定剤としてのアルカリ金属、あるいはアルカリ土類金属は、いかなる方法で加えてもよい。すなわち、この反応終了時のドープに加えるか、沈澱析出後の固体状態で加える。好ましくは、これらの方法を併用するのが効果的である。

【0015】この時、アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量を調整し、残存硫酸量とのバランスをとることが重要である。一般的に耐熱性に優れた酢酸セルロースを得るためにはアルカリ金属又はアルカリ土類金属での処理を十分に行なう。市販の酢酸セルロースの場合、酢酸セルロース中に残存する総硫酸量(a)と、当該酢酸セルロース中に含まれているアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の総量(b)の比は1.0を越える。これに対して本発明では、酢酸セルロース中に残存する総硫酸量(a)と、当該酢酸セルロース中に含まれているアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の総量(b)の比(b)/(a)が0.1~1となるようにアルカリ金属又はアルカリ土類金属を添加することが必要である。この比が上記の*

* 範囲を外れると、生分解性が不十分となる。

【0016】安定剤としてのアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、バリウム、カリウム等が挙げられる。これらは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物として添加する、あるいは酢酸塩として添加しても良い。

【0017】また、本発明の酢酸セルロースのアセチル置換度は2.0~2.5程度である。

【0018】

10 【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】実施例1

原料バルブを、酢酸-無水酢酸-硫酸の系で酢化し、酢酸セルロースを得た。その性状は、アセチル置換度2.38、総硫酸量0.013%、安定剤として加えられているカルシウムおよびマグネシウムは、それぞれ21ppm、5ppmであり、その硫酸量との比率(存在比)は0.54であった。尚、ここで上記の各値は次のようにして求めたものである。

20 【0020】①総硫酸量の測定

粉末酢酸セルロースを1300℃の電熱炉で焼き、昇華してきた亜硫酸ガスを10%過酸化水素水溶液にトラップして、これを規定水酸化ナトリウム水溶液にて滴定する。得られる値は SO_4^{2-} 換算の量である。

②アルカリ金属、アルカリ土類金属量の測定

原子吸光により測定する。

③存在比の計算

以下の数式によって算出された値。

【0021】

【数1】

$$96 \times \left[\frac{\text{アルカリ金属の量}}{\text{アルカリ金属の原子量}} + \frac{\text{アルカリ土類金属の量}}{\text{アルカリ土類金属の原子量}} \right] \div \text{総硫酸量}$$

【0022】④生分解性評価法

JIS K 0102の21に定められたA液、B液、C液、D液を加えた水(基礎培養基)を培養瓶に採り、試料(粉末)を100mq/リットル、活性汚泥を懸濁物質として30mq/リットル加え、閉鎖系酸素消費測定装置で、経時的に酸素消費量を測定し、次式により分解率を算出した。
分解率(%) = (酸素消費量mg O / 理論酸素要求量mg O) × 100

比較例1

実施例1の方法と同じ方法で製造された酢酸セルロースに、安定剤として加えるカルシウム、マグネシウムの量を増やして処理した。その結果、得られた酢酸セルロー

40 スは、アセチル置換度2.42、総硫酸量0.017%、カルシウム90ppm、マグネシウム15ppmで、総硫酸量との比率(存在比)は1.63であった。

【0023】上記実施例1及び比較例1で得られた2サンプルについて、同種の活性汚泥にて、分解性評価を行った。その結果を表1に示す。表中の数字は分解率(%)を示す。

【0024】

【表1】

		実施例 1	比較例 1
存在比		0.54	1.63
分 解 率	1 週目	0 %	0 %
	2 週目	3 %	5 %
	3 週目	5 %	6 %
	4 週目	13 %	8 %
	5 週目	34 %	10 %
	6 週目	46 %	11 %

【0025】また、実施例 1 及び比較例 1 で得られた 2 サンプルについて、以下の方法で耐熱性評価を行なった。即ち、得られた酢酸セルロースを粉碎し、それを試験管に入れ、120 °C のオイルバスに入れ、15 分漬けた後、その変色の程度を目視にて判定した。その結果、実施例 1 の酢酸セルロースの変色は比較例 1 の酢酸セルロースと同程度であり、実際の使用に十分な耐熱性を有していることがわかった。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-049275

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl.

C08L 1/12

C08K 3/10

C08K 3/24

(21)Application number : 04-202285

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 29.07.1992

(72)Inventor : ITO MASANORI
HIRAO KATSUMI
KIYOSE ATSUNOBU

(54) CELLULOSE ACETATE WITH EXCELLENT BIODEGRADABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cellulose acetate with excellent biodegradability having a specific total weight ratio of the residual sulfuric acid therein to the alkali (alkaline earth) metal contained therein, excellent in thermal stability and resistance to environmental pollution, useful for film formed products etc.

CONSTITUTION: The cellulose acetate, which is produced using a sulfuric acid catalyst, is 0.1-1 in the ratio (b/a) of the total weight b of the alkali (alkaline earth) metal contained therein to the total weight a of the residual sulfuric acid therein.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3213393

[Date of registration] 19.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The total amount of sulfuric acids which remains in the cellulose acetate concerned in the cellulose acetate manufactured using the sulfuric-acid catalyst (a) Total amount of the alkali metal contained in the cellulose acetate concerned, and/or alkaline earth metal (b) Ratio (b) / (a) Cellulose acetate which is 0.1-1.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the cellulose acetate which has biodegradability.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the plastic is used in various fields. For example, also in the components of the automobile by which only the metallic material was used, plastics has been used so much conventionally. However, processing of various kinds of industrial waste poses a problem from the social request to environmental pollution becoming high recently.

[0003] About processing of a plastic in which it has entered into everyday life so much, there is the direction of two another *** greatly. One reuses a plastic and another is biodegraded in an ecosystem. Especially about the latter biodegradation plastics, it inquires from early and various proposals are made.

[0004] When well known in biodegradation plastics, although there was plastics of an aliphatic series system, since these had the low physical reinforcement at the time of making it mold goods, such as a film, real use was difficult for them. The proposal of on the other hand making corn starch, starch, etc. mix in polyethylene, polypropylene, etc. which can also be said to be the representation of conventional plastics recently is made. However, although surely there was effectiveness of collapse of a gestalt compared with conventional plastics when this plastics was discarded in a nature, it was that which cannot be easily good in substantial biodegradation.

[0005] Moreover, polyhydroxy butyrate (PHB) is in the limelight as a polymer which has biodegradability. That is, it is checked that a certain kind of microorganism accumulates it into a fungus body, it becomes clear that it has biodegradability, and PHB is considered [using for a medical ingredient etc., and]. However, it has the problem on the physical properties of being hard and weak that PHB is also inferior to opposite impact nature.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] On the other hand, the use range of the cellulose acetate used for a filter tip and various film casts is also wide, and the amount used and a field are expanding it. However, the history of research of conventional cellulose acetate is fighting with resolvability, the research for manufacturing the cellulose acetate which was rich in stability as much as possible is most, and the biodegradability was seldom examined.

[0007] namely, the resin developed in order that cellulose acetate might compensate conventionally the fault which a cellulose nitrate or celluloid has of being easy to burn — it is — the most stable possible thing — ** — it has inquired to the demand to say.

[0008] Generally, although the manufacturing method of cellulose acetate makes a cellulose raw material react with an acetic anhydride by using an acetic acid as a solvent, it uses the strong acid which has a dehydrating action as a catalyst at this time. Although a sulfuric acid is generally used, this sulfuric acid not only acts as a catalyst, but triggers a reaction which becomes a sulfuric-acid cellulose. Consequently, depending on the approach of a reaction, this sulfuric-acid radical remains also in a reaction termination object. From the past research, this sulfuric-acid radical was considered to be the cause of worsening the thermal stability of cellulose acetate, and the attempt which removes this has been made. However, this is not

completely removable with a reaction condition. Then, in order not to make a sulfuric-acid radical free, alkali metal and alkaline earth metal are added, the attempt in which stability will be given is made, and it has resulted in current.

[0009] On the other hand, about biodegradability, although it is a well-known fact to have resolvability since the cellulose itself is a natural product, generally it is known that a cellulosic will lose resolvability if whenever [permutation] becomes high. It is 2.5 whenever [permutation /for which cellulose acetate is the same as that of this, and is generally used]. The above thing does not have biodegradability at all. The process which hydrolyzes cellulose acetate to a cellulose first is required for considering from the above fact and giving biodegradability to cellulose acetate.

[0010] As described also in advance, when a sulfuric-acid radical can be made to remain depending on the reaction approach of cellulose acetate and it can apply water and heat, a sulfuric-acid radical serves as a free sulfuric acid, and the conditions of hydrolysis will be ready. However, it is not desirable practically to make many sulfuric-acid radicals of cellulose acetate remain, in order to give biodegradability, in order to reduce thermal stability. It is because to decompose is required after it is thermally stable at the time of real use and being discarded as cellulose acetate which has biodegradability if it becomes what.

[0011] Thus, the present condition is that the cellulose acetate which has thermal stability sufficient at the time of use, and has the biodegradability which was moreover excellent is not yet obtained, therefore this invention aims at giving biodegradability, without reducing the physical properties to useful cellulose acetate at various fields.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The result to which this invention person etc. repeated examination wholeheartedly in view of the property of the cellulose said from the former, The residual total amount of sulfuric acids in cellulose acetate including what remains as a sulfate of the sulfuric-acid catalyst used in order to obtain cellulose acetate, the thing which is neutralized and remains as a salt, It came to complete a header and this invention for having biodegradability by making into the specific range a ratio with the amount in the cellulose acetate of the alkali metal added as a stabilizer, and alkaline earth metal, without cellulose acetate falling the thermal stability.

[0013] That is, this invention is the total amount of sulfuric acids (a) which remains in the cellulose acetate concerned in the cellulose acetate manufactured using the sulfuric-acid catalyst. Total amount of the alkali metal contained in the cellulose acetate concerned, and/or alkaline earth metal (b) Ratio (b) / (a) The cellulose acetate which is 0.1-1 is offered.

[0014] The cellulose acetate of this invention is obtained at the reaction which used the sulfuric acid, in order to promote the hydrolysis effectiveness. That is, do not ask a linter and pulp, but the cellulose raw material as which what kind of gestalt is sufficient is made to react by the system of an acetic-acid-acetic-anhydride-sulfuric acid under the condition generally known, and cellulose triacetate is obtained. In order to obtain 2 cellulose acetate, an aging reaction is performed further. After reaction termination, it is in the dope condition. The alkali metal as a stabilizer or alkaline earth metal may be added by what kind of approach. That is, in addition to the dope at the time of this reaction termination, it adds by the solid state after the precipitation. Preferably, it is effective to use these approaches together.

[0015] At this time, it is important to adjust the addition of alkali metal and an alkaline earth metal, and to balance the amount of residual sulfuric acids. In order to obtain the cellulose acetate which was generally excellent in thermal resistance, processing with alkali metal or alkaline earth metal is fully performed. The total amount of sulfuric acids which remains in cellulose acetate in the case of commercial cellulose acetate (a) Total amount of the alkali metal contained in the cellulose acetate concerned, and/or alkaline earth metal (b) Ratio 1.0 is exceeded. On the other hand, the total amount of sulfuric acids which remains in cellulose acetate in this invention (a) Total amount of the alkali metal contained in the cellulose acetate concerned, and/or alkaline earth metal (b) Ratio (b) / (a) It is required to add alkali metal or alkaline earth metal so that it may be set to 0.1-1. Biodegradability will become inadequate if this ratio separates from the above-mentioned range.

[0016] Calcium, magnesium, sodium, barium, a potassium, etc. are mentioned as the alkali metal as a stabilizer, and an alkaline earth metal. It adds as a hydroxide of alkali metal and alkaline earth metal, or these may be added as acetate.

[0017] Moreover, whenever [acetylation / of the cellulose acetate of this invention] 2.0-2.5 It is extent.

[0018]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples.

[0019] Example 1 raw-material pulp was acetylated by the system of an acetic-acid-acetic-anhydride-sulfuric acid, and cellulose acetate was obtained. the calcium and magnesium with which the description is added whenever [acetylation] as 2.38 and total amount of sulfuric acids 0.013 % and a stabilizer — respectively — 21 ppm and 5 ppm it is — the ratio (abundance ratio) with the amount of sulfuric acids was 0.54. In addition, each above-mentioned value is calculated as follows here.

[0020] ** Burn the measurement powder cellulose acetate of the total amount of sulfuric acids at a 1300-degree C electric heat furnace, carry out the trap of the sublimated sulfur dioxide to a hydrogen-peroxide-solution solution 10%, and titrate this in a convention sodium-hydroxide water solution. The value acquired is SO42. — It is the amount of conversion.

** Measure by the measurement atomic absorption of alkali metal and the amount of alkaline earth metal.

** The value computed by the formula below count of an abundance ratio.

[0021]

[Equation 1]

$$96 \times \left[\frac{\text{アルカリ金属の量}}{\text{アルカリ金属の原子量}} + \frac{\text{アルカリ土類金属の量}}{\text{アルカリ土類金属の原子量}} \right] \div \text{総硫酸量}$$

[0022] ** Take the water (basic culture medium) which added A liquid set to 21 of the biodegradability appraisal method JIS K 0102, B liquid, C fluid, and D liquid to a culture flask, and it is a sample (powder). By using 100mg [l.] / and active sludge as a suspended solid, l., [30mg /], the oxygen demand was measured with time and cracking severity was computed by the degree type with the closed system oxygen consumption measuring device.

The amount of the calcium added to the cellulose acetate manufactured by the same approach as the approach of example of cracking severity (%) = (oxygen-demand mgO / theoretical oxygen demand mgO) x100 comparison 1 example 1 as a stabilizer and magnesium was increased and processed. Consequently, the obtained cellulose acetate is 2.42 and total amount of sulfuric acids 0.017 % and calcium 90ppm, and magnesium 15ppm whenever [acetylation]. The ratio (abundance ratio) with the total amount of sulfuric acids was 1.63.

[0023] About two samples obtained in the above-mentioned example 1 and the example 1 of a comparison, resolvability evaluation was performed with active sludge of the same kind. The result is shown in Table 1. The figure of front Naka shows cracking severity (%).

[0024]

[Table 1]

		実施例 1	比較例 1
存在比		0.54	1.63
分解率	1 週目	0 %	0 %
	2 週目	3 %	5 %
	3 週目	5 %	6 %
	4 週目	13 %	8 %
	5 週目	34 %	10 %
	6 週目	46 %	11 %

[0025] Moreover, heat-resistant evaluation was performed by the following approaches about two samples obtained in the example 1 and the example 1 of a comparison. That is, after having ground the obtained cellulose acetate, having put it into the test tube, putting into the oil bath of 120 °C and soaking for 15 minutes, extent of the discoloration was judged visually. Consequently, discoloration of the cellulose acetate of an example 1 is comparable as the cellulose acetate of the example 1 of a comparison, and it turned out that it has sufficient thermal resistance for actual use.

[Translation done.]